

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, PROCESS CARTRIDGE, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS

Patent number: JP2004258337
Publication date: 2004-09-16
Inventor: NAKAMURA KAZUNARI; NAGASAKA HIDEAKI; ISHII SHUJI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: G03G5/047; G03G5/05; G03G5/06; G03G5/14; G03G15/02; G03G21/08; G03G5/043; G03G5/05; G03G5/06; G03G5/14; G03G15/02; G03G21/06; (IPC1-7): G03G5/14; G03G5/047; G03G5/05; G03G5/06; G03G15/02; G03G21/08
- european:
Application number: JP20030049214 20030226
Priority number(s): JP20030049214 20030226

Report a data error here

Abstract of JP2004258337

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor capable of producing a ghost-free image while retaining high sensitivity as an excellent electrophotographic property, free of occurrence of white streaks and black streaks due to unevenness in electrostatic charge, having a long printing durability life, and capable of stably producing a high-quality image, and to provide a process cartridge with the electrophotographic photoreceptor and an electrophotographic apparatus.

SOLUTION: Capacitance C per 1 cm² of the electrophotographic photoreceptor is ≥ 130 pF, and an intermediate layer of the electrophotographic photoreceptor contains polyamide resin and a titanium compound having a specified structure, wherein the ratio (mass ratio) of the polyamide resin to the titanium compound is 1/99 to 45/55. Alternatively, the intermediate layer contains a polyamide resin and a polymer obtained by polymerizing a titanium alkoxide and a compound having a specified structure, wherein the ratio (mass ratio) of the polyamide resin to the polymer is 1/99 to 45/55.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIP

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-258337

(P2004-258337A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

G03G 5/14
G03G 5/047
G03G 5/05
G03G 5/06
G03G 15/02

G03G 5/14 1 O 1 F
G03G 5/047
G03G 5/05 1 O 1
G03G 5/06 3 7 1
G03G 15/02 1 O 1

2H035
2H068
2H200

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-49214 (P2003-49214)
(22) 出願日 平成15年2月26日(2003.2.26)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人 100090538
弁理士 西山 恵三
(74) 代理人 100096965
弁理士 内尾 裕一
(72) 発明者 中村 一成
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 長坂 秀昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】優れた電子写真特性としての高感度を維持しつつ、ゴーストが発生しない画像を出力でき、また、帯電の不均一性による白スジ・黒スジの発生がなく、耐印刷寿命が長く、高品質の画像を安定して出力できる電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供する。

【解決手段】電子写真感光体の 1 cm^2 あたりの静電容量Cが 130 pF 以上であり、電子写真感光体の中間層が、ポリアミド樹脂と特定の構造を有するチタニウム化合物を含有し該ポリアミド樹脂の該チタニウム化合物に対する比(質量比)の値が $1/99 \sim 45/55$ である層、または、ポリアミド樹脂とチタニウムアルコキサイドおよび特定の構造を有する化合物を重合して得られる重合体とを含有し該ポリアミド樹脂の該重合体に対する比(質量比)の値が $1/99 \sim 45/55$ である層で示される層である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に中間層、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に有する電子写真感光体であって、該電荷発生層が電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を含有し、該電荷輸送層の膜厚が $9 \sim 18 \mu\text{m}$ である電子写真感光体において、

該電子写真感光体の 1 cm^2 あたりの静電容量 C が 130 pF 以上であり、

該中間層が、下記 (I) または (II) で示される層である

ことを特徴とする電子写真感光体。

(I) ポリアミド樹脂と、下記式 (1) で示される構造を有するチタニウム化合物を含有し、該ポリアミド樹脂の該チタニウム化合物に対する比 (質量比) の値が $1/99 \sim 45/55$ である層

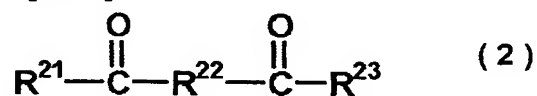
【外 1】



(式 (1) 中、 R^{11} は水素原子またはアルキル基を示し、 m は 1 以上の整数であり、 m が 2 以上の場合は、 R^{11} は同一であっても異なってもよい。 L は、1 価の有機基を示し、 n は 1 以上の整数であり、 n が 2 以上の場合は、 L は同一であっても異なってもよい。)

(II) ポリアミド樹脂と、チタニウムアルコキサイドおよび下記式 (2) で示される構造を有する化合物を重合して得られる重合体とを含有し、該ポリアミド樹脂の該重合体に対する比 (質量比) の値が $1/99 \sim 45/55$ である層

【外 2】



(式 (2) 中、 R^{21} 、 R^{23} は、それぞれ独立に、アルキル基、水酸基またはアルコキシ基を示す。 R^{22} はアルキレン基を示す。)

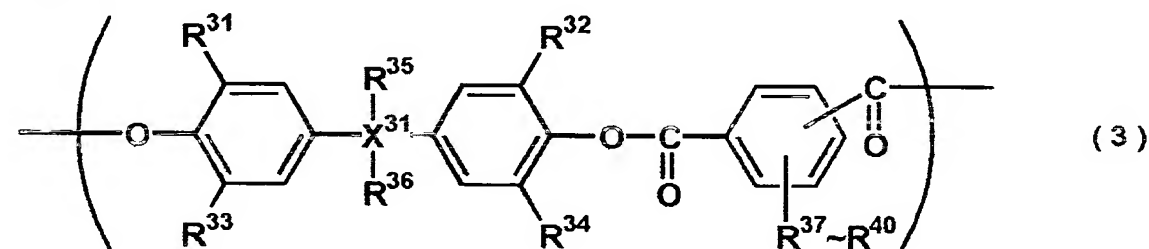
【請求項 2】

前記フタロシアニン顔料が、オキシチタニウムフタロシアニンまたはヒドロキシガリウムフタロシアニンである請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記電荷輸送層が、下記式 (3) で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂を含有する請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【外 3】



(式 (3) 中、 X^{31} は、炭素原子または単結合を示す (単結合の場合、 R^{35} および R^{36} は無し)。 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。 R^{35} 、 R^{36} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、または、 R^{35} と R^{36} とが結合することによって形成されるアルキリデン基を示す。 $\text{R}^{37} \sim \text{R}^{40}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。)

【請求項 4】

前記電荷輸送層が電子写真感光体の表面層である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 6】

前記電子写真感光体と前記帯電手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であって、該帯電手段により該電子写真感光体を帯電するときに該電子写真感光体にかかる電界強度が $3.3 \times 10^5 \sim 8.1 \times 10^5$ [V/cm] である請求項 5 に記載のプロセスカートリッジ。 10

【請求項 7】

前記電子写真感光体と前記帯電手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であって、該帯電手段が該電子写真感光体に接触配置された接触帯電部材を有する請求項 5 または 6 に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項 8】

前記接触帯電部材が帯電ローラーである請求項 7 に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項 9】

前記電子写真感光体と前記帯電手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であって、該帯電手段が直流電圧のみで該電子写真感光体を帯電する手段である請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。 20

【請求項 10】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 11】

前記帯電手段により前記電子写真感光体を帯電するときに該電子写真感光体にかかる電界強度が $3.3 \times 10^5 \sim 8.1 \times 10^5$ [V/cm] である請求項 10 に記載の電子写真装置。

【請求項 12】

前記帯電手段が前記電子写真感光体に接触配置された接触帯電部材を有する請求項 10 または 11 に記載の電子写真装置。 30

【請求項 13】

前記接触帯電部材が帯電ローラーである請求項 12 に記載の電子写真装置。

【請求項 14】

前記帯電手段が直流電圧のみで前記電子写真感光体を帯電する手段である請求項 10 ～ 13 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 15】

前記帯電手段が前記電子写真感光体を帯電する前に該電子写真感光体の除電処理を行う前露光手段を有さない請求項 10 ～ 14 のいずれかに記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】 40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コストの低さ、電子写真感光体設計の自由度の高さ、無公害性などの観点から、光導電性物質として有機物質（有機光導電性物質）を採用した有機電子写真感光体が広く利用されている。

【0003】

有機光導電性物質は、その種類によって電子写真感光体の感光波長域を自由に選択することが可能であり、例えば、特開昭61-272754号公報や特開昭56-167759号公報には、可視領域で高感度を示すアゾ顔料が開示されており、また、特開昭57-19576号公報や特開昭61-228453号公報には赤外領域まで感度を有するアゾ顔料が開示されている。

【0004】

これら光導電性物質のうち、赤外領域に感度を示すものは、デジタル的に静電潜像形成を行うレーザービームプリンター（以下、LBPと略す）やLEDプリンターに使用され、その需要頻度は高くなっている。LBPおよびLEDプリンターの技術の方向として、従来240・300dpiであったものが、400・600・1200dpiと高解像度に

【0005】

また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのため、急速にデジタル化の方向に進みつつある。デジタル機は、静電潜像をレーザーで形成する方法が主流であり、上記プリンターと同様、高解像度の方向に進んできている。

【0006】

デジタル的に静電潜像形成を行う場合に用いられる電子写真感光体としては、

▲1▼ 暗所で適当な電位に帯電できること、

▲2▼ 暗所において電荷の散逸が少ないこと、

▲3▼ 光照射によって速やかに電荷を散逸できること、

などが挙げられる。特に、▲3▼については、赤外光に感度を有することが必要である。

【0007】

フタロシアニン顔料は、赤外領域に高い感度を有する化合物が多く、電子写真感光体に広く用いられている。特に、近年赤外領域に高感度を有する材料としてオキシチタニウムフタロシアニンが広く用いられている。また、特開平5-188615号公報には、クロロガリウムフタロシアニンをを用いた電子写真感光体が、特開平5-249716号公報には、ヒドロキシガリウムフタロシアニンをを用いた電子写真感光体がそれぞれ開示されている。

【0008】

電荷発生物質としてこれらフタロシアニン顔料を電荷発生層に採用した電子写真感光体は、非常に高感度であり、かつ、赤外領域にまで感度を有しているが、高感度ゆえにキャリアの絶対数が多く、ホールが注入した後のエレクトロンが、電荷発生層中に残存しやすく、一種のメモリーとして電位変動を起こしやすいという欠点があった。

【0009】

原理としては、電荷発生層中に残されたエレクトロンが何らかの理由で電荷発生層と電荷輸送層との界面に進行し、界面近傍のホール注入のバリアー性を下げるものと思われる。

【0010】

具体的な現象としては、連続プリント時の明部電位および残留電位の低下が挙げられる。例えば、現在プリンターでよく使用されている暗部電位部分を非現像部とし明部電位部分を現像部分とする現像プロセス（いわゆる反転現像系）で使用した場合、前プリント時に光が当たった所の感度が速くなり、次プリント時に全面黒画像を取ると、前プリント部分が黒く浮き出る、いわゆるゴースト現象が顕著に現れてしまう。

【0011】

特に、電荷発生層の接着層として中間層などを使用した電子写真感光体はこの現象が著しく、低温低湿環境下では、電荷発生層および中間層のエレクトロンに対する体積抵抗が上がるため、エレクトロンが電荷発生層中に充満しやすく、さらにゴースト現象が発生しやすいという欠点があった。

【0012】

フタロシアニン顔料を電荷発生層に含有する積層型電子写真感光体（積層型感光層を有する電子写真感光体）を反転現像電子写真プロセスで使用すると、上述したような問題を潜

在的に含んでいる。

【0013】

そこで、従来は、帯電電圧が低下する電子写真感光体1回転目のプロセスは、画像形成には使用せず(空回転させる)、帯電電圧が安定する2回転目以降から画像形成に使用するか、あるいは、帯電前露光により電子写真感光体の除電を行うことにより、このような問題を回避しているのが現状であった。比較的プリント速度の遅いプリンターなどにおいては、帯電器の帯電制御能力に余裕ができるために、このような現象が顕著に現れないこと、また、コンピュータなどからのデータ転送に時間を要することなどから1回転目を空回転とするプロセスにしても特に支障は生じなかったが、近年のプリントスピードの高速化、プリントアウトタイムの短縮の流れにおいて、1回転目を空回転とするプロセスは、プリントアウトの高速化に大きな支障となるという問題がある。 10

【0014】

また、帯電前露光を行う場合には、帯電電位を十分に減衰させる必要があるため、露光量は像露光量の数倍～20倍程度必要なため、前露光による電子写真感光体の劣化や、連続プリント時の暗部電位・明部電位の変動が大きくなるなどの弊害もあり、積層型電子写真感光体の1回転目から画像形成を行うことができる電子写真装置および画像形成方法の開発が要望されていた。

【0015】

一方、電子写真感光体に帯電・露光・現像・転写・定着・クリーニングなどの基本的プロセスを行うことにより画像出力する際、従来、帯電プロセスは金属ワイヤーに高電圧(DC5～8kV)を印加し、発生するコロナにより帯電を行っていた(コロナ帯電方式)。 20

【0016】

しかし、コロナ帯電方式では、オゾンや窒素酸化物などのコロナ生成物により電子写真感光体表面が変質し、画像ボケや劣化が進行したり、ワイヤーの汚れが画像品質に影響して、画像白抜けや黒スジを生じたりするなどの問題があった。

【0017】

特に、有機光導電性物質を採用した有機電子写真感光体は、セレンやアモルファスシリコンなどの無機光導電性物質を採用した無機電子写真感光体に比べて化学的安定性が乏しく、コロナ生成物にさらされると化学反応(主に酸化反応)が起り、劣化しやすい傾向にある。 30

【0018】

したがって、有機電子写真感光体をコロナ帯電下で繰り返し使用した場合には、上述の劣化による画像ボケや感度の低下による濃度薄がより顕著に生じ、耐印刷(耐複写)寿命が短くなる傾向にあった。

【0019】

また、コロナ帯電方式では電力的にも電子写真感光体に向かう電流がその5～30%にすぎず、ほとんどがシールド板に流れ、帯電手段としては効率の悪いものであった。

【0020】

このような問題点を補うために、コロナ帯電方式ではなく接触帯電方式が、例えば、特開昭57-178267号公報、特開昭56-104351号公報、特開昭58-40566号公報、特開昭58-139156号公報および特開昭58-150975号公報などに開示されている。 40

【0021】

具体的には、電子写真感光体表面に1～2kV程度の直流電圧を外部より印加した導電性弾性ローラーなどの接触帯電部材を接触させることにより、電子写真感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。

【0022】

特に近年、接触帯電方式は多数の電子写真装置に搭載され、帯電方法の主流になっており、そのほとんどは導電性ローラーに電圧印加する方法が用いられている。

【0023】

接触帯電方式は、直流電圧のみを印加する方式（DC帯電方式）と、直流電圧に交流電圧を重畳する方式（AC/DC帯電方式）とがあるが、ほとんどの電子写真装置には後者の方法が用いられている。その理由としては、帯電の不均一性および直接電圧を印加することによる電子写真感光体の放電絶縁破壊の発生が原因として挙げられる。

【0024】

帯電の不均一性により、被帯電面の移動方向に対して直角な方向に、長さ2～200mm、幅0.5mm以下程度のスジ状の帯電ムラを生じてしまうもので、正現像方式の場合に起こる白スジ（ベタ黒またはハーフトーン画像に白いスジが現れる現象）、または反転現像方式の場合に起こる黒スジといった画像欠陥になる。

【0025】

このような問題点を解決して帯電の均一性を向上させるために、直流電圧に交流電圧を重畳して接触帯電部材に印加する方法が提案され（特開昭63-149668号公報）、広く用いられている。

【0026】

AC/DC帯電方式は、直流電圧（ V_{DC} ）に交流電圧（ V_{AC} ）を重畳することによって、つまり脈流電圧を印加して均一な帯電を行うものであり、この帯電方式の場合、帯電の均一性を保持して、正現像方式における白ボチ、反転現像方式における黒ボチ、カブリといった画像欠陥を防ぐためには、重畳する交流電圧が、直流電圧の2倍以上のピーク間電位差（ $V_P - P$ ）をもっていることが好ましい。

【0027】

しかしながら、画像欠陥を防ぐために、重畳する交流電圧を上げていくと、脈流電圧の最大印加電圧によって、電子写真感光体内部のわずかな欠陥部位において放電絶縁破壊が起こってしまう。特に、絶縁耐圧の低い有機電子写真感光体の場合には、この絶縁破壊が著しい。この場合、正現像方式においては接触部分の長手方向にわたって画像が白ヌケし、反転現像方式においては黒オビが発生してしまう。さらに、ピンホールがある場合、その部位が導通路となって電流がリークして帯電部材に印加された電圧が降下してしまうという問題点があった。

【0028】

さらに、帯電時に交流電圧を重畳すると、直流電圧のみの場合に比べて帯電時の放電電流が増えるため、電子写真感光体の表面層の摩耗量が増加するなど、電子写真感光体の耐久性が低下するという問題があり、電荷発生層上に電荷輸送層を積層した電子写真感光体の場合、寿命は電荷輸送層の膜厚を厚くすることで確保している。

【0029】

しかしながら、電荷輸送層の膜厚を厚くすると、静電潜像の再現性が低下し、デジタル機では露光スポット1ドットの再現性が悪くなり、より高精細に向かっているデジタル機においては画質と寿命の両立が難しいのが現状である。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、支持体上に中間層、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に有する電子写真感光体であって、該電荷発生層が電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を含有し、該電荷輸送層の膜厚が9～18 μ mである電子写真感光体であっても、優れた電子写真特性としての高感度を維持しつつ、ゴーストが発生しない画像を出力できる電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

【0031】

また、本発明の別の目的は、帯電の不均一性による白スジ・黒スジの発生がなく、耐印刷寿命が長く、高品質の画像を安定して出力できる電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、中間層に特定構造のチタニウム化合物またはチタニウムアルコキサイドを特定量使用し、かつ、電子写真感光体の静電容量を特定の数値範囲にすることで、上記課題を解決することができることを見いだした。

【0033】

すなわち、本発明は、支持体上に中間層、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に有する電子写真感光体であって、該電荷発生層が電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を含有し、該電荷輸送層の膜厚が $9 \sim 18 \mu\text{m}$ である電子写真感光体において、該電子写真感光体の 1 cm^2 あたりの静電容量 C が 130 pF 以上であり、該中間層が、下記(I)または(II)で示される層であることを特徴とする電子写真感光体である。

10

(I) ポリアミド樹脂と、下記式(1)で示される構造を有するチタニウム化合物を含有し、該ポリアミド樹脂の該チタニウム化合物に対する比(質量比)の値が $1/99 \sim 45/55$ である層

【外4】



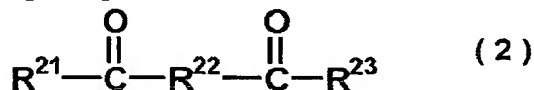
【0034】

(式(1)中、 R^{11} は水素原子またはアルキル基を示し、 m は1以上の整数であり、 m が2以上の場合は、 R^{11} は同一であっても異なってもよい。 L は、1価の有機基を示し、 n は1以上の整数であり、 n が2以上の場合は、 L は同一であっても異なってもよい。)

20

(II) ポリアミド樹脂と、チタニウムアルコキサイドおよび下記式(2)で示される構造を有する化合物を重合して得られる重合体とを含有し、該ポリアミド樹脂の該重合体に対する比(質量比)の値が $1/99 \sim 45/55$ である層

【外5】



【0035】

(式(2)中、 R^{21} 、 R^{23} は、それぞれ独立に、アルキル基、水酸基またはアルコキシ基を示す。 R^{22} はアルキレン基を示す。)

30

また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置である。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0037】

まず、本発明に用いられる電子写真感光体の構成について説明する。

【0038】

本発明の電子写真感光体は、支持体上に中間層、電荷発生物質を含有する電荷発生層、および、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とをこの順に積層した構成である。

40

【0039】

支持体としては、導電性を有するものであればよく、アルミニウム、アルミニウム合金などが挙げられ、または、それらの上に導電性金属酸化物および結着樹脂を含有する導電性被膜を有させてもよい。

【0040】

近年、露光光としてレーザービームを利用したプリンターの開発が盛んに行われているが、支持体表面が平滑面である場合、レーザー光の干渉といわれる現象を生じ、出力画像上にいわゆる干渉縞が発生する。この干渉縞を防止するために、各種の技術が検討されているが、最も有効な技術の1つとして、ホーニング処理などによって支持体表面を粗面化す

50

る方法が挙げられる。また、粗面化によって支持体の表面積が増加し、中間層との間に十分な接着強度が得やすく、良好な耐久性能も得られる。中間層の結着樹脂量を変化させることで支持体と中間層との密着性はコントロールできるが、干渉縞を防止するためには支持体が粗面化されていることが好ましく、表面が粗面化された支持体を用いることで、白抜けやゴーストなどが発生せず画像品質を維持したまま干渉縞の発生を抑制できる。

【0041】

ホーニング処理としては、乾式または湿式での処理方法が挙げられるが、どちらを採用してもよい。

【0042】

湿式ホーニング処理は、水などの液体に粉末状の研磨剤を懸濁させ、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、表面粗さは吹き付け圧力、速度、研磨剤の量、種類、形状、大きさ、硬度、比重および懸濁温度などにより制御することができる。

【0043】

乾式ホーニング処理は、研磨剤をエアーにより、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、湿式ホーニング処理と同じように表面粗さを制御することができる。

【0044】

湿式または乾式ホーニング処理に用いる研磨剤としては、炭化ケイ素、アルミナ、鉄、ガラスビーズなどの粒子が挙げられる。

【0045】

導電性金属酸化物および結着樹脂を含有する導電性被膜を、アルミニウムやアルミニウム合金上に形成して支持体とする方法では、導電性被膜中にはフィラーとして、導電性微粒子を含有することが好ましい。この方法では、導電性微粒子を導電性被膜中に分散させることでレーザー光を乱反射させて干渉縞を防ぐと共に、塗布前の支持体の傷や突起などを隠蔽する効果もある。

【0046】

導電性微粒子としては、酸化チタン、硫酸バリウムなどが挙げられ、必要によってはこれらの微粒子に酸化スズなどで導電性被覆層を設けることにより、フィラーとして適切な比抵抗とすることができる。導電性微粒子の粉体比抵抗は $0.1 \sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、さらには $1 \sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}$ がより好ましい。

【0047】

本発明において、粉体比抵抗は、三菱化学（株）製の抵抗測定装置ロレスタAP（L o r e s t a A p）を用いて測定した。測定対象の粉体は、 $500 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で固めてコイン状のサンプルとして上記測定装置に装着した。微粒子の平均粒径は $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $0.07 \sim 0.7 \mu\text{m}$ がより好ましい。本発明において、微粒子の平均粒径は、遠心沈降法により測定した値である。

【0048】

導電性被膜中のフィラーの含有量は、導電性被膜全質量に対して $1.0 \sim 90$ 重量%が好ましく、さらには $5.0 \sim 80$ 重量%がより好ましい。導電性被膜には、必要に応じてフッ素あるいはアンチモンを含有してもよい。

【0049】

支持体の導電性被膜に用いられる結着樹脂としては、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、ポリビニールアセタール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエステルなどが好ましい。これらの樹脂は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記樹脂は、支持体に対する接着性が良好であると共に、上記フィラーの分散性を向上させ、かつ、成膜後の耐溶剤性が良好である。上記樹脂の中でも特にフェノール樹脂、ポリウレタンおよびポリアミド酸がより好ましい。

【0050】

導電性被膜は、例えば、浸漬あるいはマイヤーバーなどによる溶剤塗布で形成することができる。導電性被膜の膜厚は $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ が

より好ましい。また、導電性被膜の体積抵抗率は、 $10^{1-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらには $10^{1-2} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましい。

【0051】

本発明において、体積抵抗率は、アルミニウム板上に測定対象の導電性被膜を塗布し、さらにこの被膜上に金の薄膜を形成して、アルミニウム板と金薄膜の両電極間を流れる電流値をpAメーターで測定して求めた。

【0052】

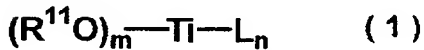
導電性被膜には、導電性微粒子以外に、酸化亜鉛や酸化チタンなどのフィラーを含有してもよい。さらに、表面性を高めるためにレベリング剤を添加してもよい。

【0053】

本発明の電子写真感光体の中間層は、上述のとおり、下記(I)または(II)で示される層である。

(I) ポリアミド樹脂と、下記式(1)で示される構造を有するチタニウム化合物を含有し、該ポリアミド樹脂の該チタニウム化合物に対する比(質量比)の値が $1/99 \sim 45/55$ である層

【外6】



【0054】

(式(1)中、 R^{11} は水素原子またはアルキル基を示し、 m は1以上の整数であり、 m が2以上の場合は、 R^{11} は同一であっても異なってもよい。 L は、1価の有機基を示し、 n は1以上の整数であり、 n が2以上の場合は、 L は同一であっても異なってもよい。)

上記式(1)中の R^{11} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、ブチル基などが挙げられる。

【0055】

また、上記式(1)中の L の1価の有機基としては、アセチルアセトン、2,4-ヘプタンジオンなどの β -ジケトン類や、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチルなどのケトエステル類や、乳酸、酢酸、サリチル酸、リンゴ酸などのヒドロキシカルボン酸類や、乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸エチル、リンゴ酸エチルなどのヒドロキシカルボン酸エステル類や、ジエチレングリコール、オクタジオール、ヘキサジオールなどのグリコール類や、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトアルコール類から水素や水酸基を1つ取った1価の基が挙げられる。例えば、カルボン酸基を持つ酢酸などはエステル結合でチタンと結合し、 β -ジケトンなどはチタンと共有結合および配位結合でキレート化合物の状態になっていると考えられる。

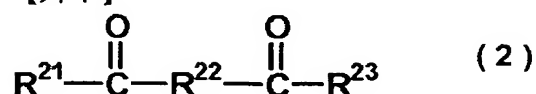
【0056】

上記式(1)で示される構造を有するチタニウム化合物の具体的な例としては、チタニウム-トリ- n -ブトキシドペンタンジオネート、チタニウム-ジ- n -ブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)、チタニウム-トリイソプロポキシドペンタンジオネート、チタニウム-ジイソプロポキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)、チタニウム-トリ- n -ブトキシドエチルアセトアセテート、チタニウム-ジ- n -ブトキシド(ビスエチルアセトアセテート)、チタニウム-トリ- n -ブトキシドメチルアセトアセテート、チタニウム-ジ- n -ブトキシド(ビスメチルアセトアセテート)、チタニウム-ジイソプロポキシド-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、チタニウム-ビス(トリエタノールアミン)-ジ- n -ブトキシド、チタニウムラクテート、メタクリレートチタニウムブトキシド、ステアリレートチタニウムブトキシド、イソステアレートチタニウムブトキシドなどが挙げられる。

(II) ポリアミド樹脂と、チタニウムアルコキシドおよび下記式(2)で示される

構造を有する化合物を重合して得られる重合体とを含有し、該ポリアミド樹脂の該重合体に対する比（質量比）の値が1/99～45/55である層

【外7】



【0057】

（式（2）中、 R^{21} 、 R^{23} は、それぞれ独立に、アルキル基、水酸基またはアルコキシ基を示す。 R^{22} はアルキレン基を示す。）

上記チタニウムアルコキサイドとしては、チタニウムブトキサイド、チタニウムプロポキサイド、チタニウムエトキサイドなどが挙げられる。

【0058】

また、上記式（2）中の R^{21} 、 R^{23} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。 R^{22} のアルキレン基としては、メチン基、エチン基、プロピン基、ブチン基などが挙げられる。

【0059】

そして、上記式（1）で示される構造を有するチタニウム化合物、または、チタニウムアルコキサイドおよび上記式（2）で示される構造を有する化合物を重合して得られる重合体と組み合わせて用いられるポリアミド樹脂としては、いかなるものでもよいが、溶解性、体積抵抗率の環境変動などの点から、ナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体およびN-メトキシメチル化ナイロンが好ましい。ポリアミド樹脂は単一種でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0060】

ポリアミド樹脂の上記チタニウム化合物または上記重合体に対する比（質量比）の値は、1/99～45/55でなければならず、好ましくは2/98～30/70である。ポリアミド樹脂の割合が大きすぎると、ポリアミド樹脂の吸湿性の影響が大きくなり、環境変動に対して電子写真特性が大きく依存してしまうと共に、ポジゴーストが発生し、逆に、チタニウム化合物の割合が大きすぎると、塗工時にムラが生じやすく、支持体と中間層との密着性も低下してしまう。

【0061】

このような中間層を採用することで、カブリ、黒ポチなどの画像特性、密着性が良好であり、さらには高感度で電荷発生量の多いフタロシアニンを用いてもゴーストが発生しない電子写真感光体を提供することができる。

【0062】

中間層上には電荷発生層が形成される。

【0063】

本発明の電子写真感光体に用いられる電荷発生物質はフタロシアニン顔料であり、具体的には、無金属フタロシアニンや、中心金属として、銅塩化インジウム、塩化ガリウム、オキシチタニウム、亜鉛、バナジウムなどを有するフタロシアニン顔料が挙げられる。これらの中でも電子写真特性、画質の点で、無金属フタロシアニンや、オキシチタニウムフタロシアニンや、ヒドロキシガリウムフタロシアニンや、クロロガリウムフタロシアニンなどのハロゲン化ガリウムフタロシアニンが好ましく、特にオキシチタニウムフタロシアニンおよびヒドロキシガリウムフタロシアニンが好ましい。

【0064】

電荷発生層には、フタロシアニン顔料以外の電荷発生物質を含有させることも可能である。例えば、セレン-テルル、ピリリウム、チアピリリウム染料、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリシアゾ、シアニン、ジシアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドンおよび非対称キノシアニンの各顔料などが挙げられる。

【0065】

電荷発生層は、上記電荷発生物質を0.3～4倍量（質量比）の結着樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルまたは液衝突型高速分散機などを使用して十分に分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。

【0066】

電荷発生層の膜厚は5 μm以下が好ましく、さらには0.1～2 μmがより好ましい。

【0067】

電荷発生層上には電荷輸送層が形成される。

【0068】

電荷輸送層は、主として電荷輸送物質と結着樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布、乾燥して形成する。用いられる電荷輸送物質としては、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、トリアリルメタン化合物およびチアゾール化合物などが挙げられる。

【0069】

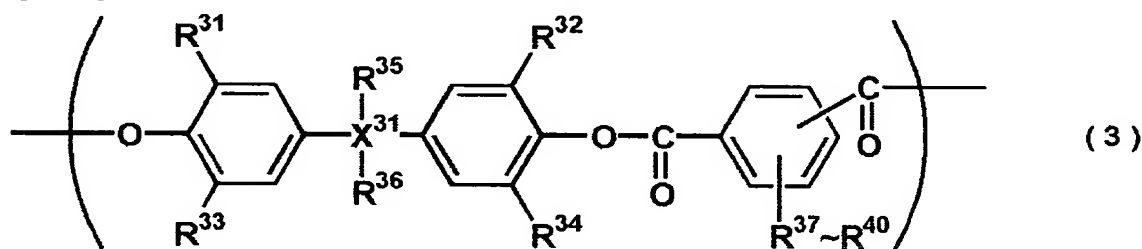
電荷輸送層は、上記電荷輸送物質と、その0.5～2倍量（質量比）の結着樹脂とを溶解させた塗布液を塗布、乾燥させて形成される。

【0070】

電荷輸送層の結着樹脂としては、下記式（3）で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂を単独で、

【外8】

20



【0071】

（式（3）中、X³¹は、炭素原子または単結合を示す（単結合の場合、R³⁵およびR³⁶は無し）。R³¹～R³⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。R³⁵、R³⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、または、R³⁵とR³⁶とが結合することによって形成されるアルキリデン基を示す。R³⁷～R⁴⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。）
あるいは、その他の構造のポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンなどの有機光導電性ポリマーなどと混合して用いてもよい。

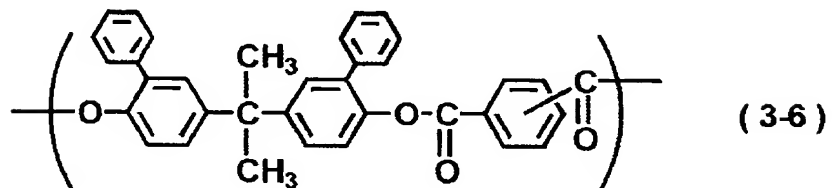
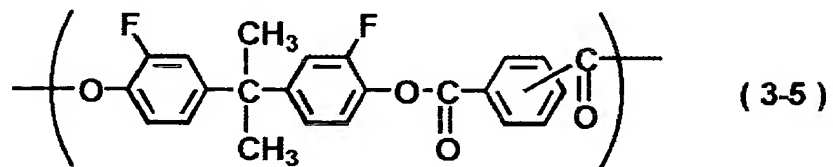
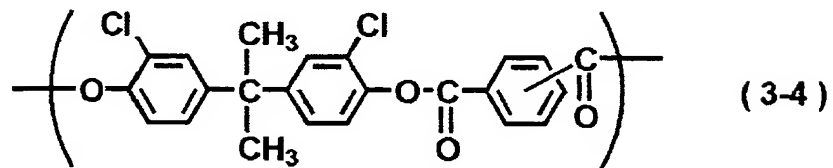
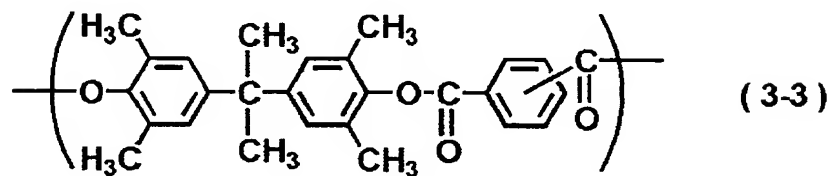
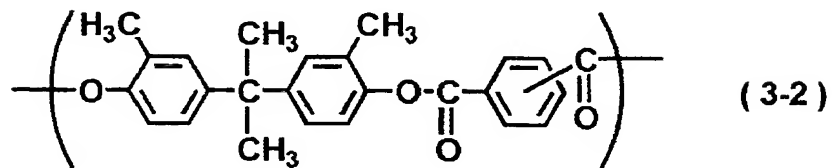
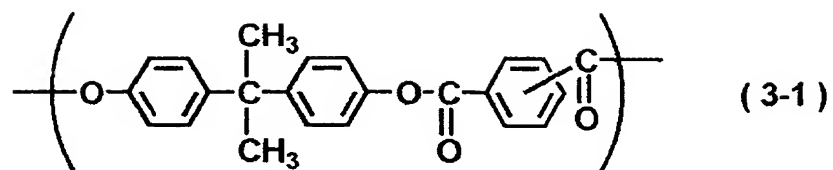
40

【0072】

上記式（3）で示される繰り返し構造単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0073】

【外9】



【0074】

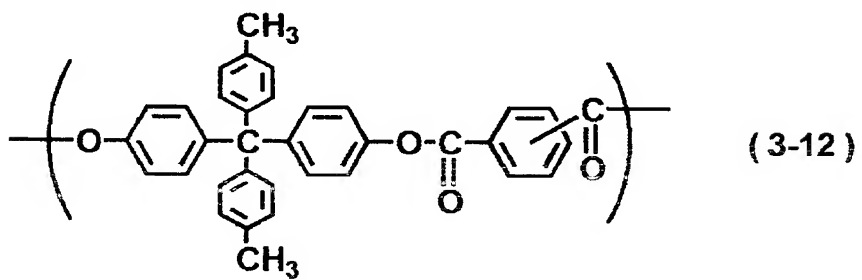
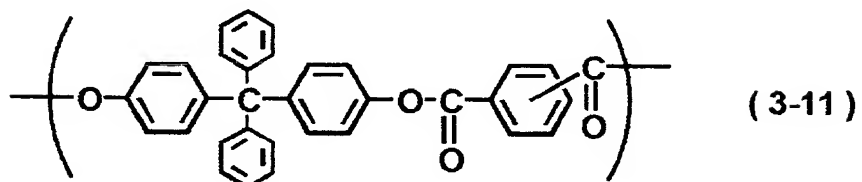
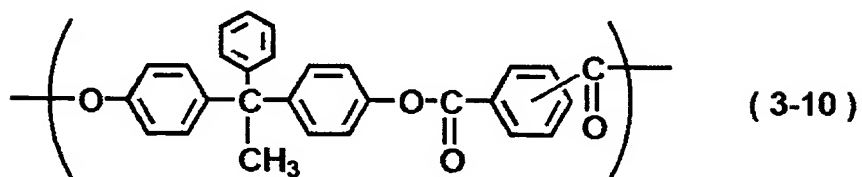
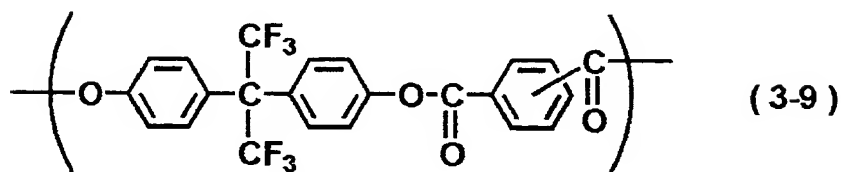
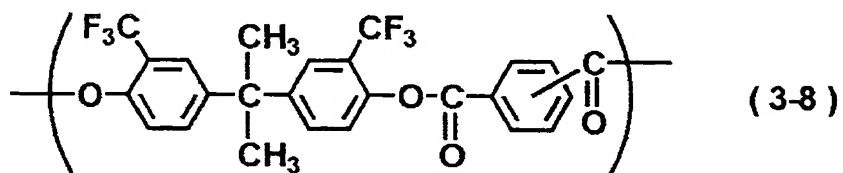
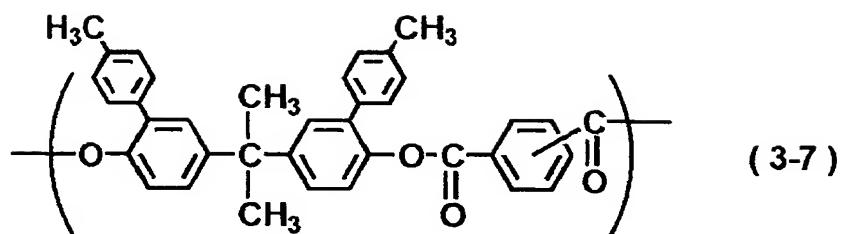
【外10】

10

20

30

40



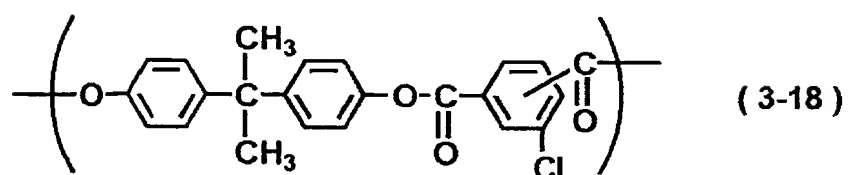
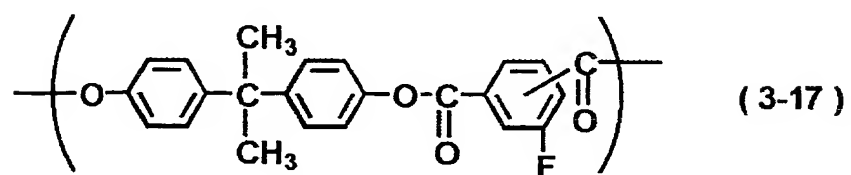
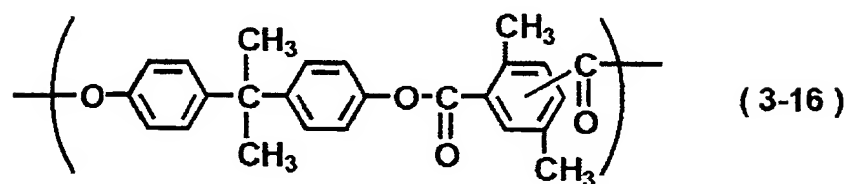
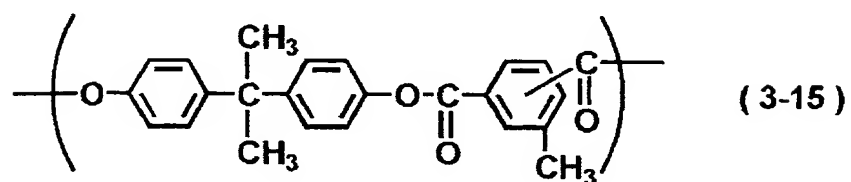
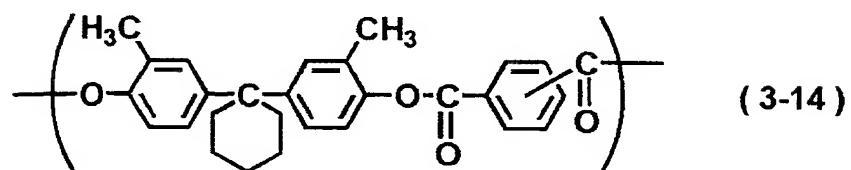
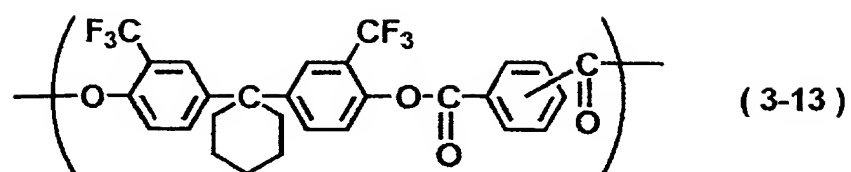
【0075】
【外11】

10

20

30

40



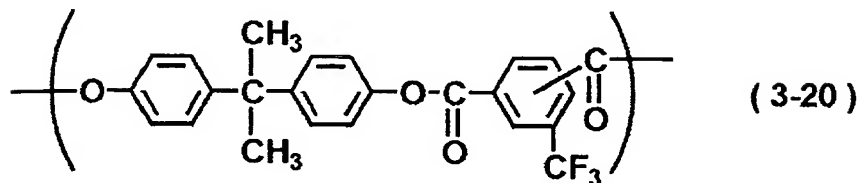
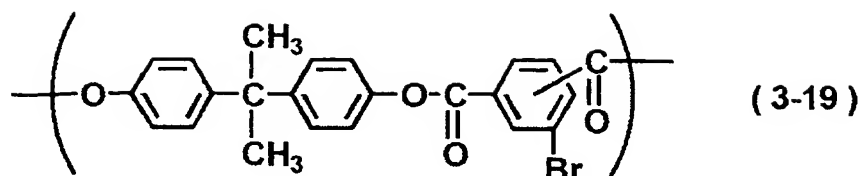
10

20

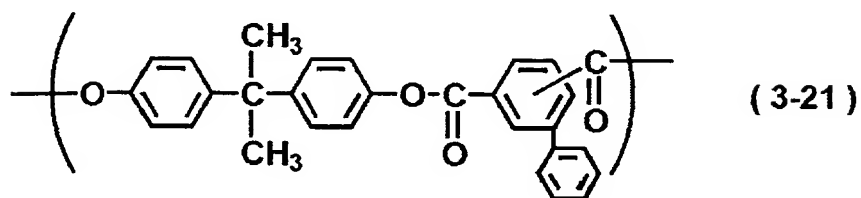
30

40

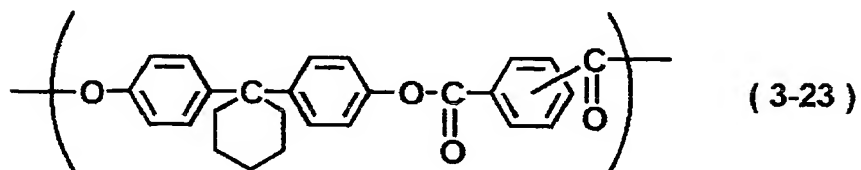
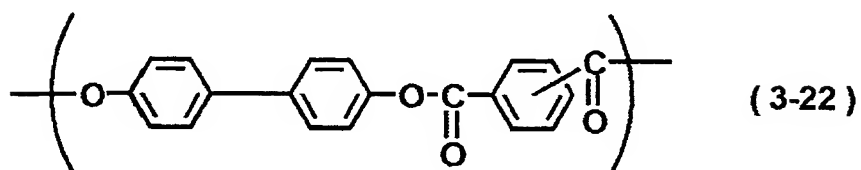
【 0 0 7 6 】
 【 外 1 2 】



10



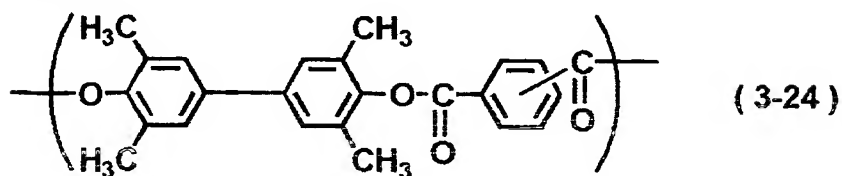
20



30

【0077】

【外13】



40

【0078】

本発明の電子写真感光体においては、上記式(3)で示される繰り返し構造単位が単一の
もので構成される単独重合体でも、2種類以上の繰り返し構造単位で構成される共重合体
でもよい。

【0079】

なお、本発明においては、上記式(3)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレ
ートの粘度平均分子量は10,000~200,000であることが好ましく、さらには
15,000~100,000であることがより好ましい。

【0080】

また、本発明の電子写真感光体の電荷輸送層の膜厚は9~18 μm である。電荷輸送層の 50

膜厚が $9\mu\text{m}$ より薄い場合、電子写真感光体の帯電能力が十分でなく、 $18\mu\text{m}$ より厚い場合には、帯電安定性が低下して帯電ムラが発生する。

【0081】

また、ゴースト現象の発生をより抑制するためには、電子写真感光体にかかる電界強度を $3.3 \times 10^5 \sim 8.1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ とすることが好ましい。

【0082】

電子写真感光体に接触配置した接触帯電部材によって該電子写真感光体を帯電する接触帯電方式は、電子写真感光体と接触帯電部材との接触部近傍の微小空間において、パッシェン則にしたがう空隙破壊放電によって行われる。

【0083】

一般的な電子写真装置では、電子写真感光体にドラム形状またはベルト形状のものを用いるが、どちらの形状のものでも接触帯電部材に対して回転または移動させながら帯電させている。すなわち、電子写真感光体と接触帯電部材との接触部を境界として、電子写真感光体は上流側と下流側とに分けられ、各々の上流側または下流側の両微小空間で帯電が行われる。このとき、パッシェン則にしたがう空隙破壊放電がなされるが、このような帯電メカニズムの性格上、電子写真感光体の比誘電率、膜厚（静電容量）、帯電部材の抵抗値、印加電圧などの多数の要因が関与して均一に帯電させることは容易でない。その対策の1つとして、上述したとおり、交流電圧を重ねた脈流電圧によって印加する方法が提案されている。

10

【0084】

本発明の電子写真感光体は、その帯電に、直流電圧のみを印加する方式（DC帯電方式）を採用しても、電子写真感光体の 1cm^2 当りの静電容量 C を 130pF 以上にすることにより、脈流電圧によって印加した場合と同様に均一に帯電できる。

20

【0085】

すなわち、電子写真感光体の 1cm^2 当りの静電容量 C が 130pF 以上にすることにより、スジ画像などの原因であると考えられる逆方向の電場の生成を安定に抑制でき、全体としての帯電特性は脈流電圧によって印加した場合と同様に、スジ画像などがない均一な帯電を行うことができたと考えられる。交流電圧の重畳は行わなければ、上述した交流電圧の重畳を重ねた際の技術課題も発生しない。

【0086】

なお、本発明においては、帯電手段の帯電能力の観点から、電子写真感光体の 1cm^2 当りの静電容量 C は 500pF 以下であることが好ましく、さらには 350pF 以下であることがより好ましい。

30

【0087】

さらに、本発明では、電荷輸送層が電子写真感光体の表面層である場合、電荷輸送層の結着樹脂としてポリアリレート樹脂を用いることにより、電子写真感光体の機械的強度が向上すると共に、帯電方式をDC帯電方式とすれば、帯電による電子写真感光体のダメージも減るため、電子写真感光体の機械的摩耗が非常に少なくなり、電荷輸送層の膜厚が $9 \sim 18\mu\text{m}$ であっても、電子写真感光体の寿命を犠牲にすることなく、DC帯電の帯電均一性を格段に向上させることが可能になる。

40

【0088】

次に、図1を参照しながら、本発明の電子写真装置の概略構成を説明する。ただし、図1に示す電子写真装置の概略構成は一例であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0089】

図1に示す装置は、ドラム形状の電子写真感光体26（例えば、直径 30mm の感光ドラム）に接触配置された帯電手段21である帯電ローラーにより電子写真感光体を直流電圧のみにより一様に帯電する。

【0090】

帯電に次いで、露光手段（不図示）からのレーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、現像手段22により可視画像（トナー画像）とした後、電圧を印加した

50

転写手段（転写ローラー）２７により、該トナー画像を転写材２８に転写する。２３は規制ブレードであり、２４は現像ローラーであり、２５は供給ローラーである。

【００９１】

像転写後の電子写真感光体２６の表面は、クリーニングブレード２９を有するクリーニング手段３０によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化された後、繰り返し画像形成に使用される。

【００９２】

なお、本発明の電子写真装置においては、前露光手段からの前露光光による電子写真感光体表面の除電処理を行う必要は必ずしもない。

【００９３】

また、電子写真感光体２６と、帯電手段２１、現像手段２２、転写手段２７およびクリーニング手段３０の少なくとも１つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在のプロセカートリッジとすることもできる

【００９４】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例などに限定されるものではない。

【００９５】

なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【００９６】

<電子写真感光体製造例１>

熱間押し出しにより得たＡ３００３の外径３０．５mm、内径２８．５mm、長さ２６０．５mmアルミニウム素管（ＥＤ管）を、支持体として準備した。

【００９７】

次に、液体（湿式）ホーニング装置（（株）不二精機製造所製）を用いて、下記条件にて液体ホーニング処理を行った。

・液体ホーニング条件

研磨材砥粒：平均粒径３０μmの球状アルミナビーズ（商品名：ＣＢ－Ａ３０Ｓ、昭和電工（株）製）

懸濁媒体：水、

研磨材／懸濁媒体：１／９（体積比）

アルミニウム切削管の回転数：１．６７ｓ⁻¹

エアー吹き付け圧力：０．１６５MPa

ガン移動速度：１３．３mm／s

ガンノズルとアルミニウム管の距離：１８０mm

ホーニング砥粒吐出角度：４５°

研磨液投射回数：１回

表面粗さの測定は、ＪＩＳＢ０６０１に準じ、（株）小坂研究所製の表面粗さ計サーフコーダーＳＥ３５００を用い、カットオフを０．８mm、測定長さを８mmで行った。ホーニング後の支持体表面粗さは、 $R_{max}=3.0\mu m$ 、 $R_z=1.55\mu m$ 、 $R_a=0.24\mu m$ 、 $S_m=34\mu m$ であった。

【００９８】

次に、メトキシエタノール１６０部にチタニウム－テトラ－ｎ－ブトキシサイドの８５％ブタノール溶液（関東化学（株）製）９０部を滴下し、メトキシエタノール１６０部／水１１部の混合溶液をさらに加えた。

【００９９】

上記式（２）で示される構造を有する化合物としてアセチルアセトン２０部をメタノール２００部に加えた溶液を、上記チタニウム－テトラ－ｎ－ブトキシサイドと水との混合溶液に滴下した後、ポリアミド樹脂としてナイロン６－６６－６１０－１２の４元ナイロン共重合体（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ（株）製）の１０質量％メタノール液８５

10

20

30

40

50

部とを混合して得た中間層塗布液を上記支持体上に浸漬塗布し、150℃で20分加熱して、膜厚0.3μmの中間層を形成した。

【0100】

次に、CuKαの特性X線回折におけるブラッグ角(2θ±0.2°)の9.0°、14.2°、23.9°および27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン4部、ポリビニルプチラール(商品名：エスレックBM2積水化学製)2部およびシクロヘキサノン60部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸漬塗布法で上記中間層上に塗布し、乾燥して、膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。

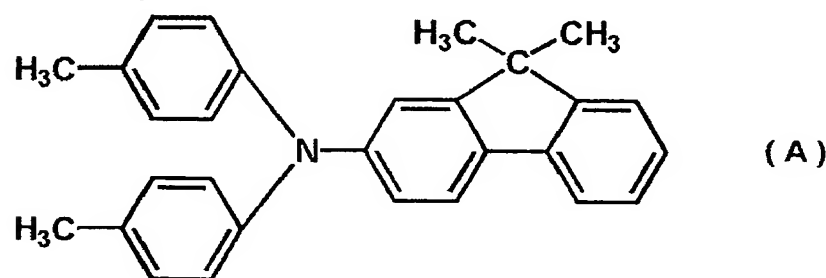
【0101】

次に、電荷輸送層を形成するために、電荷輸送層用の塗料を調製した。

【0102】

結着樹脂として上記式(3-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂10部と、下記式(A)で示される構造を有するアミン化合物9部、

【外14】

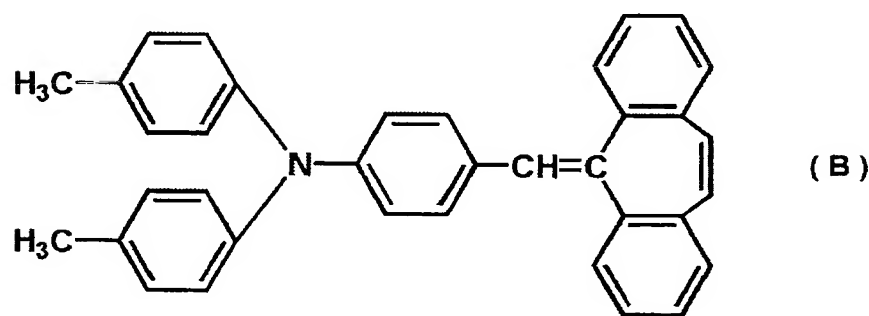


20

【0103】

下記式(B)で示される構造を有するアミン化合物1部を、

【外15】



30

【0104】

モノクロロベンゼン50部/ジクロロメタン50部の混合溶媒に溶解した。この塗料を浸漬塗布法で上記電荷発生層上に塗布し、120℃で2時間乾燥し、膜厚9μmの電荷輸送層を形成した。

40

【0105】

このようにして電子写真感光体1を作製した。

【0106】

<電子写真感光体製造例2>

電子写真感光体製造例1において、電荷輸送層の膜厚を14μmとした以外は、電子写真感光体製造例1と同様にして電子写真感光体2を作製した。

【0107】

<電子写真感光体製造例3>

電子写真感光体製造例1において、電荷輸送層の膜厚を18μmとした以外は、電子写真

50

感光体製造例 1 と同様にして電子写真感光体 3 を作製した。

【0108】

<電子写真感光体製造例 4>

電子写真感光体製造例 1 において、電荷輸送層の膜厚を $20 \mu\text{m}$ とした以外は、電子写真感光体製造例 1 と同様にして電子写真感光体 4 を作製した。

【0109】

<電子写真感光体製造例 5>

電子写真感光体製造例 1 において、電荷輸送層の膜厚を $25 \mu\text{m}$ とした以外は、電子写真感光体製造例 1 と同様にして電子写真感光体 5 を作製した。

【0110】

(実施例 1～3 および比較例 1、2)

電子写真感光体 1～5 を表 1 に示すように用いて、図 1 に示す構成を有するヒューレットパッカード製 LBP「レーザージェット 4000」(プロセススピード 94.2 mm/s) を DC 帯電に改造し、以下のプロセス条件を設定して評価を行った。

【0111】

電子写真感光体暗部電位: -600 V

電子写真感光体明部電位: -150 V

現像バイアス: -350 V (直流電圧のみ)

$15^\circ\text{C}/10\% \text{ RH}$ の環境下で初期画像評価を行った。画像の評価は以下のように行った。

【0112】

プリント画像書き出しから電子写真感光体 1 回転の部分に 25 mm 角の正方形のベタ黒部を並べ、電子写真感光体 2 回転目以降に 1 ドットを桂馬パターンで印字したハーフトーンのテストチャートでゴーストを評価した。

【0113】

また、プリント全面に 1 ドットを桂馬パターンで印字したハーフトーンのテストチャートおよびベタ黒画像により帯電ムラによるスジ画像の評価を行った。

【0114】

評価結果を表 1 に示す。

【0115】

なお、本発明における静電容量 C は、図 2 に示した静電容量測定装置を用いて、以下の手順によって求めた。

【0116】

1. 静電容量 (C_x) を測定したいサンプル (電子写真感光体) と、静電容量既知 (C_0) のコンデンサー 46 を図 2 のように接続して、所定の直流電圧が印加されたコロナ帯電器 41 でサンプル (電子写真感光体) 44 を帯電させた。

【0117】

2. スイッチ SW を OFF の状態にして、表面電位計 42 でサンプル (電子写真感光体) 44 の表面電位を測定した。このときの測定値を V_1 とした。

【0118】

3. 次にスイッチ SW を ON の状態にして、再び表面電位計 42 でサンプル (電子写真感光体) 44 の表面電位を測定した。このときの測定値を V_2 とした。

【0119】

4. 静電容量 C_x の計算方法は以下のとおりである。

【0120】

$$V_1 = V_0 + V_x = q/C_0 + q/C_x \cdots (1)$$

$$V_2 = V_x = q/C_x \cdots (2)$$

上記 (1)、(2) 式より q を消去すると

$$C_x = [(V_1 - V_2) / V_2] \cdot C_0$$

となる。そして、測定された静電容量 C_x をサンプル (電子写真感光体) の表面積で割る

10

20

30

40

50

ことにより、単位面積あたりの静電容量が求められる。

【0121】

図2中、43は電荷であり、45は電極である。

【0122】

【表1】

表 1

	電子写真感光体	電荷輸送層膜厚 [μm]	電子写真感光体静電容量 [pF]	電界強度 [$\times 10^5 \text{V/cm}$]	初期画像評価	
					ゴースト	スジ
実施例1	1	9	280	6.67	なし	なし
実施例2	2	14	185	4.29	なし	なし
実施例3	3	18	138	3.33	なし	なし
比較例1	4	20	120	3.00	軽微な ボジゴースト発生	ハーフトーンに 軽微な黒スジ発生
比較例2	5	25	95	2.40	ボジゴースト発生	黒スジ発生

10

20

30

40

【0123】

<電子写真感光体製造例6>

熱間押し出しにより得たA3003の外径30.5mm、内径28.5mm、長さ260.5mmアルミニウム素管(ED管)を準備した。

【0124】

酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子(被覆率50重量%、粉体比抵抗700 $\Omega \cdot \text{cm}$)120部と、レゾール型フェノール樹脂(商品名:プライオーフェンJ-325、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70%)70部と、2-メトキシ-

50

1-プロパノール100部とからなる溶液を、20時間ボールミルで分散し、導電性被膜用塗布液を調製した（この塗布液に含有するフィラーの平均粒径は $0.22\mu\text{m}$ であった）。この塗布液を浸漬塗布法によって上記アルミニウム素管上に塗布し、 140°C で30分間加熱硬化することにより、膜厚 $15\mu\text{m}$ の導電性被膜を形成し、これを支持体とした。

【0125】

次に、メトキシエタノール160部にチタニウム-テトラ-*n*-ブトキサイドの85%ブタノール溶液（関東化学（株）製）90部を滴下し、メトキシエタノール160部/水11部の混合溶液をさらに加えた。

【0126】

上記式（2）で示される構造を有する化合物としてアセチルアセトン20部をメタノール200部に加えた溶液を、上記チタニウム-テトラ-*n*-ブトキサイドと水との混合溶液に滴下した後、ポリアミド樹脂としてナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体（商品名：アミランCM8000、東レ（株）製）の10質量%メタノール液7.7部とを混合して得た中間層塗布液を上記支持体上に浸漬塗布し、 150°C で20分加熱して、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0127】

次に、Cu K α の特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.4° および 28.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2部、ポリビニルブチラル（商品名：エスレックBM2、積水化学（株）製）1部およびシクロヘキサノン60部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で3時間分散した後、シクロヘキサノン50部と酢酸エチル130部を加えて希釈し、電荷発生層用塗料を調製した。これを浸漬塗布法で上記中間層上に塗布し、 100°C で10分間乾燥して、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0128】

電荷輸送層は電子写真感光体製造例2と同様にして形成した。

【0129】

このようにして電子写真感光体6を作製した。

【0130】

<電子写真感光体製造例7>

電子写真感光体製造例6において、中間層塗布液のポリアミド樹脂溶液を85部とした以外は、電子写真感光体製造例6と同様にして電子写真感光体7を作製した。

【0131】

<電子写真感光体製造例8>

電子写真感光体製造例6において、中間層を以下のように形成した以外は、電子写真感光体製造例6と同様にして電子写真感光体8を作製した。

【0132】

チタニウム-ジ-*n*-ブトキサイド（ビス-2,4-ペンタンジオネート）の60%ブタノール溶液128部、メトキシプロパノール150部を混合し、メトキシプロパノール150部/水11部の混合溶液をさらに加えた。N-メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンEF-30T、帝国化学産業（株）製）の10質量%メタノール液325部をさらに混合して得た中間層塗布液を支持体上に浸漬塗布し、 150°C で20分加熱して、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0133】

<電子写真感光体製造例9>

電子写真感光体製造例8において、中間層塗布液のポリアミド樹脂溶液を625部とした以外は、電子写真感光体製造例8と同様にして電子写真感光体9を作製した。

【0134】

<電子写真感光体製造例10>

電子写真感光体製造例6において、中間層にポリアミド樹脂を用いなかった以外は、電子

10

20

30

40

50

写真感光体製造例 6 と同様にして電子写真感光体 10 を作製した。

【0135】

＜電子写真感光体製造例 11＞

電子写真感光体製造例 7 において、中間層塗布液のチタニウムテトラ-*n*-ブトキシサイドに代えて、チタニウムアセチルアセトネートを加え、アセチルアセトンを用いなかった以外は、電子写真感光体製造例 7 と同様にして中間層を形成したが、中間層の膜に細かいひび割れが生じたため、電子写真感光体を作製できなかった。

【0136】

＜電子写真感光体製造例 12＞

電子写真感光体製造例 6 において、中間層塗布液のポリアミド樹脂を 1150 部とした以外は、電子写真感光体製造例 6 と同様にして電子写真感光体 12 を作製した。

【0137】

＜電子写真感光体製造例 13＞

電子写真感光体製造例 7 において、中間層塗布液の結着樹脂としてポリアミド樹脂の代わりにブチラール樹脂（エスレックス BM-S、積水化学（株）製）を用いた以外は、電子写真感光体製造例 7 と同様にして電子写真感光体 13 を作製した。

【0138】

（実施例 4～7 および比較例 3～6）

電子写真感光体 6～13 を表 2 に示すように用いて、図 1 に示す構成を有するヒューレットパッカード製 LBP「レーザーJet 4000」（プロセススピード 94.2 mm/s）を DC 帯電に改造し、以下のプロセス条件を設定して評価を行った。

【0139】

電子写真感光体暗部電位：-600 V

電子写真感光体明部電位：-150 V

現像バイアス：-350 V（直流電圧のみ）

電子写真感光体の静電容量：185 pF

電界強度 4.29×10^5

15℃/10%RH の環境下で初期画像評価を行った。画像の評価は以下のように行った。

【0140】

プリント画像書き出しから電子写真感光体 1 回転の部分に 25 mm 角の正方形のベタ黒部を並べ、電子写真感光体 2 回転目以降に 1 ドットを桂馬パターンで印字したハーフトーンのテストチャートでゴーストを評価した。

【0141】

また、プリント全面に 1 ドットを桂馬パターンで印字したハーフトーンのテストチャートおよびベタ黒画像により帯電ムラによるスジ画像の評価を行い、ベタ白画像により黒ポチ、カブリ評価を行った。

【0142】

次いで、A4 サイズ紙に面積比率 4% 印字の文字パターンで 15000 枚の連続画像出力試験を行い、画像評価を行った。

【0143】

評価結果を表 2 に示す。

【0144】

【表 2】

30

40

表 2

	電子写真感光体	電荷輸送層膜厚 [μm]	電子写真感光体静電容量 [pF]	電界強度 [$\times 10^5 \text{V/cm}$]	初期画像評価					15000枚耐久後画像評価		
					ゴースト	スジ	黒ボチ	ムラ	ムラ発生	ゴースト	スジ	黒ボチ
実施例4	6	14	185	4.29	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
実施例5	7	14	185	4.29	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
実施例6	8	14	185	4.29	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
実施例7	9	14	185	4.29	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
比較例3	10	14	185	4.29	なし	なし	黒ボチ発生	ムラ発生	評価せず			
比較例4	11											
比較例5	12	14	185	4.29	軽微なゴースト発生	なし	なし	なし	なし	ゴースト発生	黒スジ発生	なし
比較例6	13	14	185	4.29	軽微なゴースト発生	なし	なし	なし	なし	—	なし	黒ボチ発生

10

20

30

40

【0145】

<電子写真感光体製造例14>

電子写真感光体製造例2において、電荷発生層を以下のように形成した以外は、電子写真感光体製造例2と同様にして電子写真感光体14を作製した。

【0146】

50

Cu K α の特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.4° および 28.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2.5部、ポリビニルブチラル(商品名:エスレックBM2、積水化学(株)製)1部およびシクロヘキサノン60部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で3時間分散した後、シクロヘキサノン50部と酢酸エチル130部を加えて希釈し、電荷発生層用塗料を調製した。この電荷発生層用塗料を中間層上に浸漬塗布し、 100°C で10分間乾燥して、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0147】

<電子写真感光体製造例15>

電子写真感光体製造例14において、電荷輸送層の結着樹脂を上記式(3-2)で示される繰り返し構造単位と上記式(3-24)で示される繰り返し構造単位を有する共重合体(共重合比50:50(モル比))のポリアリレート樹脂(重量平均分子量:95000)を用いた以外は、電子写真感光体製造例14と同様にして電子写真感光体15を作製した。

【0148】

<電子写真感光体製造例16>

電子写真感光体製造例14において、電荷輸送層の結着樹脂をビスフェノールZ型ポリカーボネート(商品名:ユーピロンZ-200、三菱ガス化学(株)製)に代えた以外は、電子写真感光体製造例14と同様にして電子写真感光体16を作製した。

【0149】

20

(実施例8~11および比較例7~9)

電子写真感光体14~16を実施例1と同様にして評価した。ただし、電子写真感光体の暗部電位を表3に示すように変更して、電子写真感光体にかかる電界強度を変えた。

【0150】

次いで、A4サイズ紙に面積比率4%印字の文字パターンで15000枚の連続画像出力試験を行い、画像評価を行った。

【0151】

評価結果を表3に示す。

【0152】

【表3】

30

表 3

	電子写真感光体	電荷 輸送層 膜厚 [μm]	電子写真 感光体 静電容量 [pF]	暗部 電位 [-V]	電界強度 [$\times 10^5 \text{V/cm}$]	初期画像評価		15000枚耐久後画像評価				
						ゴースト	スジ	ゴースト	スジ	黒ボチ	かぶり	感光体 削れ [μm]
実施例8	14	14	185	500	3.57	なし	なし	なし	なし	なし	なし	3.0
実施例9	14	14	185	650	4.64	なし	なし	なし	なし	なし	なし	3.8
実施例10	14	14	185	800	5.71	なし	なし	なし	なし	なし	なし	4.5
実施例11	15	14	185	800	5.71	なし	なし	なし	なし	なし	なし	4.0
比較例7	14	14	185	450	3.21	ボジ ゴースト 発生	黒 スジ 発生	評価せず				
比較例8	14	14	185	1150	8.21	なし	なし	なし	なし	黒ボチ 発生	かぶり 発生	6.1
比較例9	16	14	190	800	5.71	なし	なし	なし	なし	黒ボチ 発生	かぶり 発生	7.0

10

20

30

40

【0153】

【発明の効果】

本発明によれば、支持体上に中間層、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に有する電子写真感光体であって、該電荷発生層が電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を含有し、

50

該電荷輸送層の膜厚が $9 \sim 18 \mu\text{m}$ である電子写真感光体であっても、優れた電子写真特性としての高感度を維持しつつ、ゴーストが発生しない画像を出力できる電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することができる。

【0154】

また、帯電の不均一性による白スジ・黒スジの発生がなく、耐印刷寿命が長く、高品質の画像を安定して出力できる電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

10

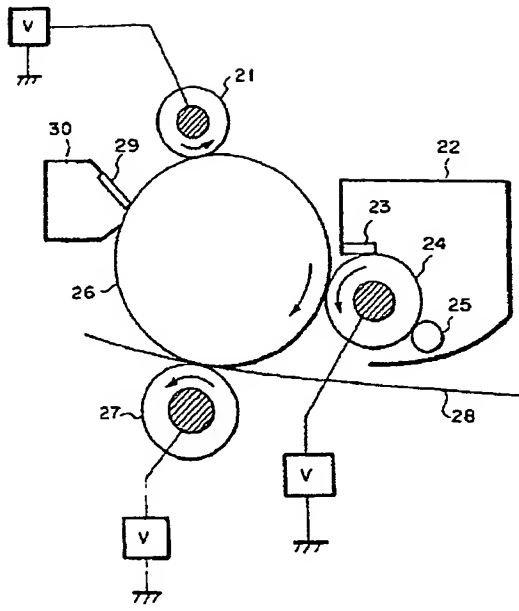
【図2】静電容量測定装置の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

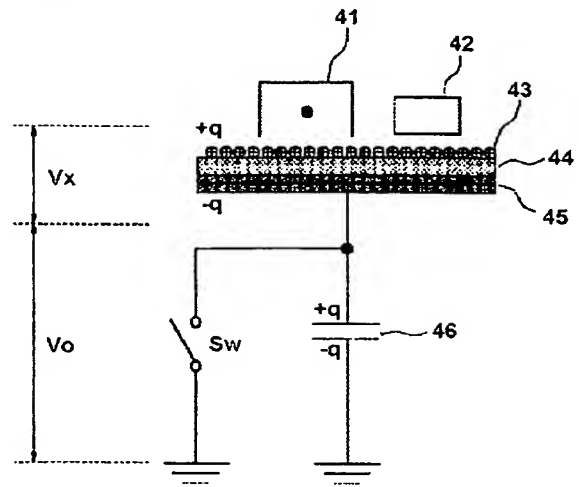
- 21 帯電手段
- 22 現像手段
- 23 規制ブレード
- 24 現像ローラー
- 25 供給ローラー
- 26 電子写真感光体
- 27 転写手段
- 28 転写材
- 29 クリーニングブレード
- 30 クリーニング手段
- 41 コロナ帯電器
- 42 表面電位計
- 43 電荷
- 44 サンプル（静電容量未知 C_x ）
- 45 電極
- 46 コンデンサー（静電容量既知 C_0 ）
- SW スイッチ

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 21/08

G 0 3 G 15/02 1 0 2

G 0 3 G 21/00 3 4 2

(72)発明者 石井 周二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

Fターム(参考) 2H035 AA00 AB03 AB06 AC03 AC04

2H068 AA13 AA19 AA21 AA28 AA35 AA37 AA43 AA44 BA38 BA39

BA57 BB27 BB28 FA01 FA11 FA18 FA27

2H200 GA23 GA44 GB12 HA02 HA28 HB12 HB22 HB48 LA03 LA12

LA23 LA38 NA02